

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-031877

(43)Date of publication of application : 08.02.1994

22553 U.S.P.T.O.  
10/757453



(51)Int.Cl. B32B 27/30  
B32B 1/08  
B32B 27/34  
B32B 27/36  
B32B 31/12  
B32B 31/26  
F16L 11/04

(21)Application number : 04-106050

(71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 30.03.1992

(72)Inventor : KODAMA TSUTOMU  
KATO KAZUHIRO

## (54) RESIN TUBE FOR FUEL PIPELINE AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent separation between the inside layer and the outside layer of a tube by raising adhesive property between the inside layer formed of fluorine-based resin and the outside layer formed of resin such as polyamide and polyester which are poor in adhesive property for the fluorine-based resin without complicating a manufacturing process and raising production cost.

CONSTITUTION: In a resin tube having at least two layers of the inside layer formed of fluorine-based resin and the outside layer formed of polyamide resin or the like, adhesive surface treatment is performed on the face touching the external layer of the inside layer. Moreover heat treatment is performed at  $\geq 150^{\circ}$  C and at the temperature not higher than the melting point of the outside layer in a state wherein the inside layer and the outside layer are laminated.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2578705

[Date of registration] 07.11.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-31877

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/30	D	8115-4F		
1/08	B	7016-4F		
27/34		7258-4F		
27/36		7258-4F		
31/12		7141-4F		

審査請求 有 請求項の数 2(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-106050	(71)出願人	000219602 東海ゴム工業株式会社 愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地
(22)出願日	平成4年(1992)3月30日	(72)発明者	小玉 勉 愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地 東海ゴム工業株式会社内
		(72)発明者	加藤 和宏 愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地 東海ゴム工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中島 三千雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 燃料配管用樹脂チューブ及びその製造法

(57)【要約】

【目的】 製造工程の複雑化や製造コストの上昇を招くことなく、フッ素系樹脂からなる内側層とポリアミド、ポリエステル等の、フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂からなる外側層の間の接着性を高めて、チューブの層間剥離を防止する。

【構成】 フッ素系樹脂からなる内側層とポリアミド樹脂等からなる外側層の少なくとも二層を有する樹脂チューブにおいて、内側層の外側層に接する面に接着表面処理を施すと共に、それら内側層と外側層とを積層した状態で、150℃以上且つ外側層の融点以下の温度で、熱処理を施す。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系樹脂からなる内側層と、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂からなる外側層の少なくとも二層を有する樹脂チューブにして、該内側層の該外側層に接する面に接着表面処理が為されていると共に、それら内側層と外側層とを積層した状態で、150℃以上且つ外側層の融点以下の温度で、熱処理が施されていることを特徴とする燃料配管用樹脂チューブ。

【請求項2】 フッ素系樹脂からなる内側層と、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂からなる外側層の少なくとも二層を有する樹脂チューブを製造するに際して、フッ素系樹脂より内側層を形成し、該内側層の外側層に接する面に接着表面処理を施した後、該内側層の外側に、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂により外側層を積層し、それら内側層と外側層とを積層した状態で、150℃以上且つ外側層の融点以下の温度で、熱処理を施すことを特徴とする燃料配管用樹脂チューブの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】本発明は、車両用燃料配管等に好適に用いられる樹脂チューブに係り、特に、フッ素系樹脂層と、ポリアミド樹脂層の如きフッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂層とを積層してなる積層構造の樹脂チューブ及びその製造法に関するものである。

## 【0002】

【背景技術】従来から、自動車等で使用されている各種配管用チューブには、種々の素材のものがあり、例えば燃料配管や、その連結用等に用いられているチューブには、金属製チューブや樹脂製チューブ等が使用されている。而して、金属製のチューブは、錆が発生する不具合があると共に、非常に重く、車両の軽量化に対応し得ないことから、近年では、軽量で、錆が発生しない、樹脂製チューブが多く使用されてきており、ポリアミドやポリエステル等からなる樹脂チューブが利用されている。

【0003】しかしながら、ポリアミド樹脂製等の単層チューブは、ガソリンの透過量が多く、環境汚染の問題を内在していることから、ポリアミド等の樹脂層の内側に、ガソリンバリアー性能の高いフッ素系樹脂層を施して、二層構造と為し、ガソリン透過量を低減させることが考えられている。ところが、フッ素系樹脂とポリアミド等の樹脂の接着性が悪いことから、そのようなチューブでは、使用中に層剥離が生じる恐れがあり、その結果、チューブが閉塞されたり、層間にガスが溜まって破裂したりする可能性があったのである。

【0004】このため、従来から、フッ素系樹脂層の表面に対して所定の接着表面処理を施すことによって、ポリアミド等の樹脂層との間の接着性を改善することが行

2

なわれており、その具体的な接着表面処理としては、例えば、化学処理液を用いてフッ素系樹脂層の表面に活性基を導入するナトリウム処理法や、フッ素系樹脂層の表面を溶融させる火炎処理法、コロナ放電法、スパッタリング法等が知られている。しかしながら、それらの接着表面処理を施しても、なお十分な接着力は得られていなかったのである。

【0005】また、接着表面処理の後に、プライマー処理を施して、接着力の向上を図る方法も知られているが、この場合には、製造工程が複雑化すると共に、プライマー処理の実施に伴う材料費、設備費が高くて、樹脂チューブの大幅なコストアップを招く問題があった。

## 【0006】

【解決課題】このような事情を背景として、本発明は為されたものであって、その解決課題とするところは、製造コストの上昇や製造工程の複雑化を招くことなく、フッ素系樹脂層とポリアミド等の樹脂層との接着性を高め、以て層間剥離の恐れのない積層構造の樹脂チューブを得ることにある。

## 【0007】

【解決手段】そして、上記の課題を解決するために、本発明にあっては、フッ素系樹脂からなる内側層と、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂からなる外側層の少なくとも二層を有する樹脂チューブにして、該内側層の該外側層に接する面に接着表面処理が為されていると共に、それら内側層と外側層とを積層した状態で、150℃以上且つ外側層の融点以下の温度で、熱処理が施されていることを特徴とする燃料配管用樹脂チューブを、その要旨とするものである。

【0008】また、本発明は、フッ素系樹脂からなる内側層と、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂からなる外側層の少なくとも二層を有する樹脂チューブを製造するに際して、フッ素系樹脂より内側層を形成し、該内側層の外側層に接する面に接着表面処理を施した後、該内側層の外側に、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂により外側層を積層し、それら内側層と外側層とを積層した状態で、150℃以上且つ外側層の融点以下の温度で、熱処理を施すことを特徴とする燃料配管用樹脂チューブの製造法をも、その要旨とするものである。

## 【0009】

【作用・効果】要するに、本発明に従う樹脂チューブにあっては、接着表面処理に加えて、熱処理が施されていることによって、フッ素系樹脂からなる内側層と、ポリアミド、ポリエステル等の、フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂からなる外側層との間の接着性が改善され得たのであり、接着表面処理のみが施されたチューブに比して、著しく高い層間接着性を有しているのである。従っ

て、該樹脂チューブは、層間剥離の問題が有利に解消されていることから、曲げ加工安定性が向上し、振動・屈曲等に対する耐久性が向上すると共に、内側層と外側層の界面にガスが溜まることによるチューブの破裂等の懸念が解消され得るのである。また、熱処理自体は、安価に実施することができ、工程も簡易であるため、本発明に従う樹脂チューブの製造法においては、製造工程が複雑化することはない、また大幅なコスト上昇を招くこともないのである。

#### 【0010】

【具体的構成】ところで、本発明に従う樹脂チューブにおいて、その内側層を形成するフッ素系樹脂、及びその外側層を形成するポリアミド、ポリエステル等の樹脂は、特別なものではなく、従来から公知の各種のものが何れも使用され得る。

【0011】例えば、フッ素系樹脂としては、ポリビニリデンフロライド(PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体(ETFE)、エチレンとポリクロロトリフルオロエチレンの共重合体(ECTFE)、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの共重合体(FEP)、フッ化アルコキシエチレン樹脂(PFA)等の共重合体や、各種グラフト重合体及びブレンド体が使用され得る。

【0012】また、ポリアミド樹脂としては、脂肪族系、芳香族系を問わず、公知の如何なるポリアミド樹脂を用いても良く、ラクタムの重合体、ジアミンとジカルボン酸の縮合物、アミノ酸の重合体、及びこれらの共重合体やこれらのブレンド物の中から、適宜に選択して使用される。具体的には、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12等を挙げることができる。更に、ポリブチレンテレフタレート(PBT)等のポリエステル樹脂が外側層の形成材料として使用され得る。

【0013】なお、それらフッ素系樹脂及びポリアミド等の樹脂には、必要に応じて、公知の各種の特性付与剤や添加剤が適宜に添加されることは言うまでもないところである。また、それらフッ素系樹脂及びポリアミド等の樹脂は、それぞれ、通常使用されている二軸スクレーパー押出機等を用いて、熔融温度領域下において均一に混練せしめられた後、通常のチューブ押出成形操作に従って、管状体に形成されることとなる。更に、管状体を形成する場合には、所定のマンドレルを用いることによって、内径が規定されたチューブを成形することができる。なお、マンドレルを用いずに成形を行なうことも可能である。

【0014】そして、本発明においては、先ず、フッ素系樹脂にて内側層を成形し、その表面(外側層に接する面)に対して、接着表面処理を施すのである。この接着表面処理としては、ナトリウム処理法、火炎処理法、コ

ロナ放電法、スパッタリング法等の公知の各種の方法を実施することができる。例えば、ナトリウム処理法は、押出成形された内側層を、ナトリウム-アンモニア錯体やナトリウム-ナフタレン錯体を含む化学処理液に浸漬して、その表面に活性基を導入した後、メタノールに浸漬し、更に水に浸漬することにより、該内側層の表面を洗浄し、その後乾燥することによって、実施される。また、必要に応じて、接着表面処理の後に、該内側層の表面に接着剤を塗布しても良い。

10 【0015】次いで、かかる接着表面処理が為された内側層の外側に、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂によって、外側層を積層するのである。なお、前記内側層及び該外側層の肉厚は、チューブの用途に応じて適宜に決定されるところであるが、例えば自動車用の燃料配管用チューブ等では、前記内側層の肉厚が0.05mm~0.5mm程度、内側層と外側層の肉厚を合わせた厚さが1.0mm程度が好ましい。

20 【0016】しかる後、このように内側層と外側層とを積層した状態で、チューブに熱処理を施すのであり、その際の加熱温度は、150℃以上且つ外側層の融点以下とするのである。何故なら、150℃よりも低い温度では、接着性向上の効果が不十分となるからであり、また外側層を構成する樹脂の融点よりも高い温度では、チューブが軟化する不具合が生じるからである。なお、外側層をポリアミド樹脂で形成する場合には、融点は大体200℃~210℃程度であるが、実際には180℃程度から徐々に軟化が始まるために、加熱時間との関係もあるが、通常、加熱温度は180℃程度以下とするのが好ましい。また、熱処理時間は、加熱温度に応じて適宜に決定されるが、通常は、4時間を越えるようになると、それ以上効果が上がらなくなる。

30 【0017】かくして得られる樹脂チューブは、接着表面処理に加えて熱処理が施されていることによって、接着表面処理を単独で行なう場合に比して、内側層と外側層との接着性が極めて効果的に高められているのである。それ故に、層間剥離が生じ難く、曲げ加工安定性が高く、振動・屈曲等に対する耐久性が高い。更には、内側層と外側層の界面にガスが溜まることが良好に防止されて、該チューブの破裂等も効果的に防止されるのである。また、熱処理自体は、簡易に且つ安価に実施することができるため、熱処理を加えることによって、該樹脂チューブの生産性が低下したり、コストが大幅に上昇することはない。

40 【0018】なお、このような二層構造の樹脂チューブに対しては、その外側に保護層を設けるようにしても良く、その形成材料としては、例えば、クロロブレンゴム(CR)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体ゴム(EPDM)、エピクロルヒドリンゴム(ECO)、塩素化ポリエチレン(CPE)、アクリルゴム

(ACM)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、シリコンゴム(Q)等のゴム、塩化ビニル樹脂(PVC)等の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマー等のソリッド体や発泡体を挙げることができる。また、これらの材料に、難燃材料を配合したものも使用することができる。そして、かかる保護層は、前記二層構造の樹脂チューブに熱処理を施した後に、通常0.5~3mm程度の厚みで積層されることとなり、その際、必要に応じて、該保護層と樹脂チューブとの間に接着剤を施してもよい。

#### 【0019】

【実施例】以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0020】先ず、下記表1に示す如き各種の樹脂材料を用いて、通常の押出成形手法に従って、内側層を成形\*

表

1

チューブNo.		1	2	3	4	5	6	7
内側層・フッ素系樹脂		ETFE				ETFE		
外側層・ポリアミド樹脂等		PA12				PA12		
熱処理条件	温度(℃)	—	150			170		
	時間(H)	—	0.5	2	4	0.5	2	4
剥離強度(kgf/25mm)		≒0	0.8	2.0	2.2	3.6	4.2	4.6

チューブNo.		8	9	10	11	12	13	14	15
内側層・フッ素系樹脂		ETFE			FEP	ETFE		PFA	
外側層・ポリアミド樹脂等		PA12			PA12	PBT		PA11	
熱処理条件	温度(℃)	180			170	—	170	—	170
	時間(H)	0.5	2	4	0.5	—	0.5	—	0.5
剥離強度(kgf/25mm)		3.9	4.4	4.9	4.5	3.6	4.0	≒0	4.1

【0023】かかる表1の結果より明らかなように、単に内側層に接着表面処理を施しただけのチューブ(No. 1、No. 12、No. 14)では、剥離強度が低く、容易に層剥離が生じる可能性を有している。これに対して、

\*し、その表面に、常法に従ってナトリウム処理を施した後、外側層を積層して、15種類の二層構造のチューブを成形した。なお、チューブの内径は6mmφ、外径は8mmφであり、内側層の肉厚を0.3mm、外側層の肉厚を0.7mmとした。そして、各チューブをオープンに入れて、それぞれ、下記表1に示す条件にて熱処理を施した。

【0021】次いで、かくして得られた各チューブより、1インチ幅の試験片を採取して、JIS-K-6301の180度剥離試験に準拠して、剥離強度を調べ、その結果を、表1に併せて示した。なお、表1中の略号は、以下の通りである。

ETFE：エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体

FEP：ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの共重合体

PFA：フッ化アルコキシエチレン樹脂

PA12：ナイロン12

PA11：ナイロン11

20 PBT：ポリブチレンテレフタレート

#### 【0022】

【表1】

接着表面処理に加えて、熱処理を実施したチューブ(No. 2~11、No. 13、No. 15)では、何れも剥離強度が効果的に向上せしめられているのである。

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年6月25日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系樹脂からなる内側層と、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂からなる外側層の少なくとも二層を有する樹脂チューブにして、該内側層の該外側層に接する面に接着表面処理が為されていると共に、それら内側層と外側層とを積層した状態で、150℃以上且つ外側層の融点以下の温度で、熱処理が施されていることを特徴とする燃料配管用樹脂チューブ。

【請求項2】 フッ素系樹脂からなる内側層と、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂からなる外側層の少なくとも二層を有する樹脂チューブを製造するに際して、フッ素系樹脂より内側層を形成し、該内側層の外側層に接する面に接着表面処理を施した後、該内側層の外側に、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂により外側層を積層し、それら内側層と外側層とを積層した状態で、150℃以上且つ外側層の融点以下の温度で、熱処理を施すことを特徴とする燃料配管用樹脂チューブの製造法。

【請求項3】 特性付与剤や添加剤が適宜にそれぞれ添\*

\*加された、フッ素系樹脂からなる内側層と、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂からなる外側層の少なくとも二層を有する樹脂チューブにして、該内側層の該外側層に接する面に接着表面処理が為されていると共に、それら内側層と外側層とを積層した状態で、150℃以上且つ外側層の融点以下の温度で、熱処理が施されていることを特徴とする燃料配管用樹脂チューブ。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】なお、それらフッ素系樹脂及びポリアミド等の樹脂には、必要に応じて、公知の各種の特性付与剤や添加剤、例えばガラス繊維、金属粉等の充填剤、顔料、カーボンブラック等が適宜にそれぞれ添加されることは言うまでもないところである。また、それらフッ素系樹脂及びポリアミド等の樹脂は、それぞれ、通常使用されている二軸スクリー押出機等を用いて、熔融温度領域下において均一に混練せしめられた後、通常のチューブ押出成形操作に従って、管状体に形成されることとなる。更に、管状体を形成する場合には、所定のマンドレルを用いることによって、内径が規定されたチューブを成形することができる。なお、マンドレルを用いずに成形を行なうことも可能である。

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年7月30日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系樹脂からなる内側層と、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂からなる外側層の少なくとも二層を有する樹脂チューブにして、該内側層の該外側層に接する面に接着表面処理が為されていると共に、それら内側層と外側層とを積層した状態で、150℃以上且つ外側層の融点以下の温度で、熱処理が施されていることを特徴とする燃料配管用樹脂チューブ。

【請求項2】 フッ素系樹脂からなる内側層と、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂からなる外側層の少なくとも二層を有する樹脂チューブを製造するに際して、フッ素系樹脂より内側層を形成し、該内側層の外側層に接する面に接着表面処理を施した後、該内側層の外側に、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂により外側層を積層し、それら内側層と外側層とを積層した状態で、150℃以上且つ外側層の融点以下の温度で、熱処理を施すことを特徴とする燃料配管用樹脂チューブの製造法。

層を形成し、該内側層の外側層に接する面に接着表面処理を施した後、該内側層の外側に、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂により外側層を積層し、それら内側層と外側層とを積層した状態で、150℃以上且つ外側層の融点以下の温度で、熱処理を施すことを特徴とする燃料配管用樹脂チューブの製造法。

【請求項3】 特性付与剤や添加剤が適宜にそれぞれ添加された、フッ素系樹脂からなる内側層と、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系樹脂とは接着性の悪い樹脂からなる外側層の少なくとも二層を有する樹脂チューブにして、該内側層の該外側層に接する面に接着表面処理が為されていると共に、それら内側層と外側層とを積層した状態で、150℃以上且つ外側層の融点以下の温度で、熱処理が施されていることを特徴とする燃料配管用樹脂チューブ。

【請求項4】 所定の特性付与剤やカーボンブラック等の添加剤を適宜に加えてなる、フッ素系樹脂からなる内側層と、ポリアミド、ポリエステル等の、前記フッ素系

樹脂とは接着性の悪い樹脂からなる外側層の少なくとも二層を有する樹脂チューブにして、該内側層の該外側層\*  
\*に接する面に接着表面処理が為されていることを特徴とする燃料配管用樹脂チューブ。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

B 3 2 B 31/26

7141-4F

F 1 6 L 11/04

7123-3J